# Verbindungen

des

# Monomethyl β Naphtylamin's.

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doctorwürde**

der

**hohen philosophischen Facultät**

der

Universität Erlangen

vorgelegt von

**Wilhelm Wege**

**aus Halle a. S.**

Wiesbaden.

Druck der Edel'schen Buchdruckerei.

1893.

# Verbindungen

des

# Monomethyl β Naphtylamin's.

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doctorwürde**

der

**hohen philosophischen Facultät**

der

Universität Erlangen

vorgelegt von

**Wilhelm Wege**

**aus Halle a. S.**

Wiesbaden.

Druck der Edel'schen Buchdruckerei.

1893.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. bayer. Universität Erlangen ausgeführt.

Herrn Professor Dr. O. Fischer spreche ich hiermit für das rege Interesse, mit welchem er meinen Arbeiten folgte und für seine freundlichen Rathschläge meinen besten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0110

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

# Verbindungen des Monomethyl β Naphtylamin's.

Von mehreren Verbindungen des Monomethyl β Naphtylamin's und dessen Darstellung hat schon G. Wehrspann in einer Schrift „Ueber einige Nitrosoverbindungen des β Naphtylamin's" im Jahre 1888 berichtet. Er hat die Erfahrung gemacht, daß Jodmethyl und β Naphtylamin in Einschlußröhren auf 110° C. erhitzt sehr wenig Monomethyl β Naphtylamin liefern. Auch durch die Hepp'sche Methode, mittelst Essigsäureanhydrid Monoacetyl β Naphtylamin darzustellen, das andere noch freie Wasserstoffatom der Amidogruppe durch metallisches Natrium zu ersetzen und auf das entstandene Produkt Jodmethyl einwirken zu lassen, erzielt man ebenfalls nur geringe Mengen. Der Vorgang ist folgender:

$$C_{10}H_7NH\,|\,H + CH_3COO\,|\,COCH_3 = C_{10}H_7NHCOCH_3 + CH_3COOH$$

$$C_{10}H_7NHCOCH_3 + Na = C_{10}H_7NNaCOCH_3 + H$$

$$C_{10}H_7N\,|\,Na\,|\,COCH_3 + CH_3\,|\,J = C_{10}H_7NCH_3COCH_3$$

Das gebildete Methyl-acetyl- β Naphtylamin wurde mit 20% Salzsäure verseift, sodaß also Wasserstoff an die Stelle der Acetylgruppe trat.

Am besten eignet sich die Methode von Pictet und Flavieur*), nach welcher auch ich mir Methyl β Naphtylamin dargestellt habe.

Ich erhitzte 100 gr β Naphtylamin mit 100 gr Ameisensäure vom spec. Gewichte 1,2 acht Stunden am Rückflußkühler über freier Flamme. Die noch warme flüssige Masse wird unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen, woraus sich Formyl β Naphtylamin in fein verteiltem Zustande abscheidet und von der verdünnten Ameisensäure gut abfiltrirt werden kann.

$$C_{10}H_7NH\,H + HCO\,OH = C_{10}H_7NHHCO + H_2O$$

Zur weiteren Reinigung kryställisiert man das Produkt aus vierzigprocentigem Alkohol um, aus welchem sich weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 120° C. abscheiden. Diese werden, nachdem sie mit großer Sorgfalt getrocknet worden sind, im absoluten Alkohol gelöst und diese Lösung mit einem größeren Ueberschuß von Jodmethyl und etwas mehr als der erforderlichen Menge alkoholischer Kalilauge versetzt und das Gemisch am Rückflußkühler auf 30° C. erwärmt. Sollte bei dieser Temperatur nicht alles Formyl β Naphtylamin in Lösung sein, so muß noch die zum Lösen nöthige Menge absuluten Alkohol's hinzugefügt werden. Nach fünf Stunden, innerhalb deren das Erhitzen allmählich bis zum starken Sieden des Alkohol's gesteigert werden muß und sich große Mengen Jodkalium abscheiden, ist die Reaktion beendet. Man setzt

*) B. B. XX.

darauf zu der alkoholischen Lösung nach und nach so viel Wasser, bis das Jodkalium gelöst ist und läßt erkalten. Sodann wird das Zusetzen von Wasser allmählich noch so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit schwach getrübt erscheint. Setzt man zu schnell Wasser hinzu, so fällt als Oel ein Gemisch von β Naphtylamin und Methyl β Naphtylamin aus, verfährt man aber mit Vorsicht, so haben sich nach zehn Stunden fast chemisch reine Blättchen des Formyl-Methyl- β Naphtylamins ausgeschieden.

$$C_{10}H_7N\begin{matrix}-HCO\\-H\end{matrix}+CH_3J+KOH=C_{10}H_7N\begin{matrix}-HCO\\-CH_3\end{matrix}+KJ+H_2O$$

Diese krystallisiert man so lange aus verdünntem Alkohol um, bis sie bei 88° C. schmelzen. Die chemisch reine Substanz wird kurze Zeit, um die Formylgruppe auszutreiben, mit concentrierter Salzsäure erhitzt. Wir erhalten salzsaures Methyl β Naphtylamin.

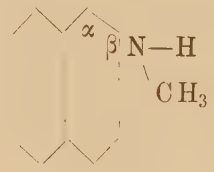
$$C_{10}H_7N\begin{matrix}-HCO\\-CH_3\end{matrix}+HCl=C_{10}H_7N\begin{matrix}-H\,H\,Cl\\-CH_3\end{matrix}+CO$$

Will man das wiederholte Umkrystallisieren der Formyl-Methyl-Verbindung umgehen, so erhitzt man dieselbe mit einem großen Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure vier Stunden, indem man das entwichene Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Darauf wird zur Lösung die fünffache Menge Wasser hinzugesetzt und diese erwärmt, bis fast alles wieder in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheidet sich alles β Naphtylamin als schwerlösliches Sulfat aus, welches leicht von der Lösung

des schwefelsauren Methyl β Naphtylamins abgesaugt werden kann. Das schwefelsaure, wie auch das salzsaure Salz, wird sodann neutralisiert, die freie Base mit Aether ausgeschüttelt, und die abgehobene ätherische Lösung der Base mit Aetzkali getrocknet.

Nachdem man den Aether abdestilliert hat, wird das zurückbleibende Oel in der gewöhnlichen Atmosphäre fraktioniert, indem man erst einen Verlauf, welcher bis zu 306° C. übergeht, davon trennt. Das Thermometer steigt schnell auf 315° C., bei welcher Temperatur das Methyl β Naphtylamin unzersetzt übergeht. Beim Fraktionieren sind sorgfältig zersetzende Verunreinigungen wie Aetzkali fern zu halten.

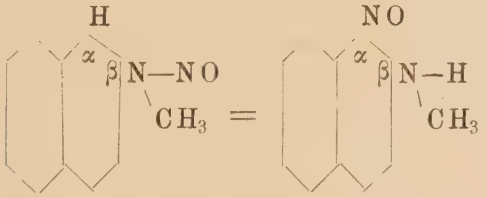
Die Formel des Methyl β Naphtylamin's ist folgendermaßen:



Was die Untersuchungen Wehrspann's über das Methyl β Naphtylamin betrifft, so erstrecken sich diese auf die Nitrosoverbindungen. Er erhielt erstens durch Einwirkung einer zweiprocentigen Lösung von salpetrigsaurem Natron auf das schwefelsaure Salz des Methyl β Naphtylamins das Nitrosamin, welches aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 90° C. krystallisiert.

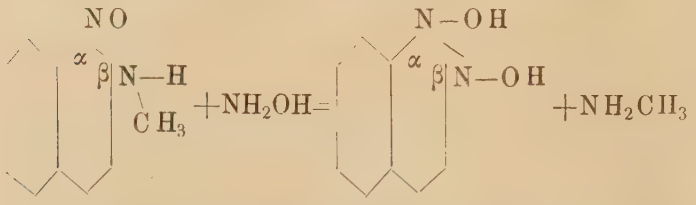
$$C_{10}H_7NCH_3|H + NO|OH = C_{10}H_7NCH_3NO + H_2O$$

Dann gelang ihm mittelst alkoholischer Salzsäure die molekulare Umlagerung der Nitrosogruppe des Methyl β Naphtylnitrosamin's. Er bekam α Nitroso β Methylnaphtylamin einen aus Benzol in schönen grünen Prismen krystallisierenden Körper.




Daß sich in dem letzten Körper die Nitrosogruppe in der α Stellung befindet, bewies Wehrspann dadurch, daß er ihn

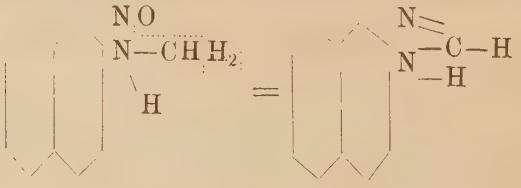
mittelst Hydroxylamin in α β Naphtalindioxym verwandelte, was unter Abspaltung von Methylamin vor sich ging.



Er erhielt einen Körper, welcher aus verdünntem Alkohol in schwach gelbgefärbten Nadeln krystallisiert, den Schmelzpunkt bei 149° C. hat, sich in einen Dinitrosokörper und in eine Anhydrobase überführen ließ, wonach dieser vollständig identisch ist mit dem auf andere Weise von Flinsky dargestellten α β Naphtalindioxym, dessen Constitution derselbe nachgewiesen hat.

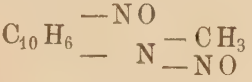
Da Aethyl β Naphtylnitrosamin bei Einwirkung alkoholischer Salzsäure in der Wärme eine farblose Anhydrobase liefert, welche sich durch große Beständigkeit gegen Reduktionsmittel auszeichnet, so versuchte Wehrspann dasselbe beim Methyl β Naphtylnitrosamin, bemerkte aber, daß ein Zersetzungsprodukt entstand.

Es war eine weiße in filzigen Nadeln krystallisierende Base, welche sublimierte, sich jedoch nicht als die gesuchte Anhydrobase erwies. Der Vorgang würde folgender sein:



Ferner hat Wehrspan noch α Nitrose β Methylnaphtylnitrosamin dargestellt. Er fügte zu der Lösung des salzsauren Salzes des α Nitrosomethyl β Naphtylamin einen kleinen Ueberschuß von Salzsäure und dann tropfenweise Natriumnitritlösung.

Die Constitution ist folgende:



Versuche durch Kochen mit Alkalien ein Nitrosophenol zu bekommen, wie dies bei der Aethylverbindung gelungen ist, sind ihm beim α Nitroso β Methylnaphtylamin nicht geraten.

Außer diesen Nitrosoderivaten sind von ihm mittelst Acetylchlorid Acetylmethyl β Naphtylamin und mittelst Benzoylchlorid Benzoylmethyl β Naphtylamin dargestellt worden. Erstere Verbindung erstarrt nach längerem Stehen zu einem Krystallbrei; letztere konnte selbst in der Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden und zeigte erst nach langer Zeit ein krystallinisches Gefüge.

Meine Untersuchungen über das Methyl β Naphtylamin, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. O. Fischer angestellt habe, beziehen sich hauptsächlich auf das zugehörige Diamin das Methyl β Naphtylendiamin. Ich halte es für nötig, deshalb noch einige Erörterungen vorauszuschicken.

Bei den nicht substituierten Diamen fand zuerst Ladenburg die Eigenschaft sich mit Säuren und Aldehyden zu condensieren.

Derselbe erhitzte [1]) Tolulylendiamin mit Ameisensäure längere Zeit am Rückflußkühler, wodurch er Methenyltolulylendiamin bekam.

$$C_7H_6(NH_2)_2 + CH_2O_2 = C_7H_6N_2HCH + 2H_2O$$

Darauf condensierte er Tolulylendiamin mit [2]) Benzaldehyd, wodurch Dibenzyltolulylendiamin entstand.

$$C_7H_6NH_2NH_2 + 2C_6H_5CHO = C_7H_6{<}\begin{matrix}N{=}CHC_6H_5\\N{=}CHC_6H_5\end{matrix} + 2H_2O$$

Hinzberg erhielt denselben Körper, als er auf die Anhydrobase aus Orthotolulylendiamin und Benzoesäure ein Molekül Benzylchlorid einwirken ließ.

$$C_7H_6NH_2NH_2 + C_6H_5COOH = C_7H_6NH_2NHCOC_6H_5 + H_2O$$

$$C_7H_6{<}\begin{matrix}NHCOC_6H_5\\NHH\end{matrix} + C_6H_5CH_2Cl = C_7H_6{<}\begin{matrix}N{=}C-C_6H_5\\N-CH_2-C_6H_5\end{matrix} + H_2O + HCl$$

[1]) Ann. 209; 339.

[2]) B. 11; 590. B. 19; 2025.

Es ist dies benzyliertes Anhydrobenzdiamidotoluol, also ein Körper, welcher zu den Anhydrobasen der Diamine gehört. Hinzberg glaubt, daß bei dem Ladenburg'schen Verfahren zunächst eine Verbindung

$$C_7H_6 \begin{matrix} -N=CH-C_6H_5 \\ -N=CH-C_6H_5 \end{matrix}$$

entstanden sei und dann eine molekulare Wasserstoffumlagerung stattgefunden habe.

Die Aldehyde der Fettreihe verhielten sich ebenso. Zwei Moleküle Aldehyd reagierten mit einem Moleküle Diamin. Es bildete sich jedoch außerdem z. B. beim Acetaldehyd eine geringe Menge einer nicht äthylierten Verbindung nämlich

$$C_7H_6 \begin{matrix} -N= \\ -NH- \end{matrix} C-CH_3$$

welches beim Isobutylaldehyd sogar die Hauptreaktion war. Man nimmt an, daß erstens ein Molekül Aldehyd auf ein Molekul Diamin einwirken, alsdann aber wegen der Unbeständigkeit der gebildeten Verbindung durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen aus derselben das andere Molekül des Aldehyd's zu Alkohol reduciert wird.

Der Vorgang ist folgender:

$$C_7H_6 \begin{matrix} -NHH \\ -NHH \end{matrix} + \begin{matrix} CHOCH_3 \\ CHOCH_3 \end{matrix} = C_7H_6 \begin{matrix} -N \quad H \\ -N \quad H \end{matrix} -C\,H\,CH_3$$

$$-|-CHOCH_3 -|- H_2O$$

$$= C_7H_6 \begin{matrix} -N= \\ -NH- \end{matrix} C-CH_3 + CH_2OHCH_3 + H_2O$$

Bei den mono substituierten Diaminen sind die Condensationsvorgänge etwas verschieden, wie schon O. Fischer und Sielers vor einiger Zeit gezeigt haben. Die gefundenen Gesetze auch am Methyl β Naphtyldiamin zu beweisen, ist größtenteils der Zweck meiner Arbeit. Ich will nicht unerwähnt lassen, daß vor ganz kurzer Zeit ähnliche Arbeiten von [1]) Schuckmann, Kübel, Woldenberg geliefert worden sind, auf welche näher einzugehen ich mir bei der Zusammenstellung meiner Resultate vorbehalte.

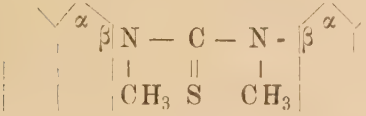
Bevor ich die Condensationsversuche anführe, bringe ich noch einige Verbindungen des Methyl β Naphtylamin.

---

[1]) B. XXV S. 2826.

## Experimenteller Teil.

# Dimethyl di β Naphtylthioharnstoff.



Dieser Körper wurde aus Monomethyl β Naphtylamin und Schwefelkohlenstoff erhalten.

Zur Darstellung löste ich Methyl β Naphtylamin in der fünffachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols und versetzte diese Lösung mit der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoffs. Das Gemisch, welches schon in der Kälte unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff reagierte, wurde zehn Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach achtstündiger Einwirkung schied sich ein fester Körper ab und nach zehn Stunden erstarrte nach dem Erkalten alles zu einer breiartigen Masse, deren fester Bestandteil der Thioharnstoff war. Derselbe wurde von dem Alkohole und überschüssigen Schwefelkohlenstoff abgesaugt und

aus gewöhnlichem Alkohol umkryſtalliſiert. Er löſt ſich in dieſem nicht ſehr leicht; man muß ihn ſchon eine Stunde am Rückflußkühler erhitzen, um möglichſt viel Subſtanz in Löſung zu bringen. Nach dem Erkalten ſcheidet er ſich in ſilberglänzenden Blättchen aus, welche dem Sulfocarbanilid ſehr ähnlich ſind. Sie fallen faſt ſchon chemiſch rein aus. Die Mutterlauge wird auf ein Drittel eingedampft, wodurch ſich faſt wieder reine Blättchen abſcheiden. Man kryſtalliſiert nochmals um und erhält eine chemiſch reine Subſtanz, welche den Schmelzpunkt bei 183° hat.

Eine Schwefelbeſtimmung gab folgende Zahlen:

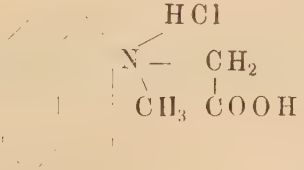
0,2532 gr Subſtanz lieferte 0,165 gr $BaSO_4$

Gefunden: 8,95 % S  Berechnet: 8,99 % S

Der Thioharnſtoff löſt ſich in den anderen häufig gebrauchten Löſungsmitteln nicht oder doch noch viel ſchwerer als im gewöhnlichen Alkohol. Im abſoluten Alkohol iſt er faſt ganz unlöslich.

Sodann habe ich den Verſuch gemacht, eine Verbindung des Methyl β Naphtylamin's mit Monochloreſſigſäure darzuſtellen. Ich löſte Methyl β Naphtylamin im Alkohol und ſetzte eine concentrierte, den Molekulargewichten entſprechende Löſung Monochloreſſigſäure in Waſſer hinzu. Nach mehrſtündigem Erhitzen auf dem Waſſerbade wurde das Gemiſch nach dem Erkalten feſt. Da es ſich leicht im Waſſer löſte, glaubte ich

das salzsaure Salz der gesuchten Verbindung bekommen zu haben, dessen Constitution folgende sein würde:

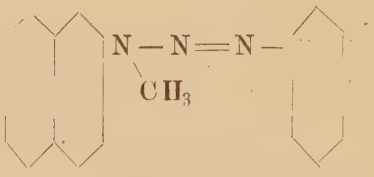


Salzsaures Methyl β Naphtylglycocoll.

Ich löste dasselbe im gewöhnlichen Alkohol und fällte aus dieser Lösung hellgelbe Nadeln mit absoluten Aether. Leider konnte ich keine richtige Analyse erlangen. Die beste zeigte einen Kohlenstoffgehalt um einhalb Procent zu viel an. Versucht man das Glycocoll aus einer Mischung von gewöhnlichen Alkohol und Toluol umzukrystallisieren, so erhält man sternförmig gruppierte Nadeln, welche jedoch nicht reiner sind als diejenigen, welche man mit Aether fällt. Wahrscheinlich ist das Produkt aus Monochloressigsäure und Methyl β Naphtylamin ein Gemisch der salzsauren Salze des Methyl β Naphtylamin's und Glycocoll's, welche sich nicht trennen lassen.

Ein anderer Versuch, mittelst Phosgen den Harnstoff darzustellen, mißlang ebenfalls.

# Benzolazomethyl β Naphtylamin.




Man stellt sich die zu der betreffenden Menge Methyl β Naphtylamin erforderliche Menge Diazobenzolchlorid dar. Das Methyl β Naphtylamin löst man in dem doppelten Volumen gewöhnlichen Alkohols und erwärmt es auf 40° C. In diese Lösung trägt man allmählich das in Eiswasser sich befindende Diazobenzolchlorid. Anfangs bildet sich im Augenblick der Vereinigung ein ziegelroter Niederschlag, darauf scheidet sich ein dunkelgrünes Oel ab, welches nach mehreren Stunden fest wird. Die Lösung, welche sehr wenig gelösten Farbstoff enthält, wofern man nicht mehr Alkohol als angegeben war, angewendet hat, gießt man ab, die grüne Masse aber krystallisiert man aus verdünntem Alkohol um, aus welchem sich beim Erkalten schöne rotfärbende Nadeln mit grünen Oberflächenschimmer abscheiden. Verdampft man aus der Mutterlauge den Alkohol und schüttelt mit Benzol aus,

so bekommt man nach Verdunsten des letzteren den Farbstoff in grünen Wärzchen. Schmelzpunkt 86° C.

Die Stickstoffanalyse gab folgende Zahlen:

0,209 gr Substanz gab bei 731 mm B und 11° C.
29,5 ccm N

| Gefunden: | Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3$: |
|---|---|
| N 15,92 % | N 16,08 %. |

# Reduktion des Farbstoffes.

Fünfzehn Gramm Benzolazomethyl β Naphtylamin wurden in heißer Essigsäure unter Zusatz von Alkohol gelöst und die Lösung allmählich mit mehr als zur Reduktion erforderlichen Menge Zinnchlorür versetzt. Die Masse, welche man während der Operation tüchtig umschüttelt, entfärbt sich nach und nach, wurde jedoch nicht farblos, wie ich gehofft hatte. Ich erlangte trotz des großen Ueberschusses von Zinnchlorür ein schwach braunes Produkt. Den Vorgang welcher bei der Reduktion stattgefunden hat, macht folgende Gleichung klar:

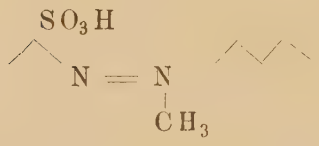
$$C_6H_5N{=}N-C_{10}H_8NCH_3+2H_2=C_6H_5NH_2$$
$$+NH_2NHCH_3C_{10}H_8$$

Die doppelte Bindung der beiden Stickstoffatome wird gespalten, so daß zwei Amidoverbindungen entstehen in diesem Falle Anilin und Methyl β Naphtylendiamin.

Um erstens das Zinn zu trennen, machte ich das Gemenge mit Natronlauge alkalisch und schüttelte das Anilin und Diamin mit Aether aus. Der Aether wurde abdestilliert, nachdem er gut getrocknet war, und ich hatte nun die Absicht, beide Basen in Form ihrer Salze zu trennen. So kann z. B.

das nicht methylierte β Naphtylendiamin vom Anilin auf Grund der Schwerlöslichkeit seines schwefelsauren Salzes leicht getrennt werden, da ja schwefelsaures Anilin in Wasser leicht löslich ist. Das methylierte gab aber kein in Wasser schwerlösliches Salz, weder ein salzsaures noch ein salpersaures essigsaures oder schwefelsaures. Ich versuchte durch fraktionierte Destillation eine Trennung zu bewerkstelligen, bemerkte aber, daß sich leider mein Diamin dabei zersetzte. Es war also unmöglich, durch Reduktion dieses Farbstoffes reines Diamin zu erhalten. Es konnte vielleicht gelingen, wenn ich statt des Anilin's die im Wasser unlösliche Sulfanilsäure anwendete und somit die Sulfosäure des Farbstoffes reducierte.

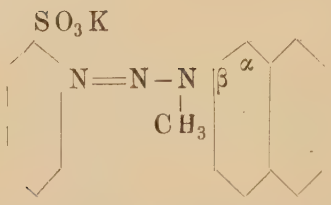
# Benzolazomethyl β Naphtylaminsulfosäure.



Acht Gramm Sulfanilsäure wurden in der erforderlichen Menge Natronlauge unter Erwärmen und Zusatz von Wasser gelöst und zu der Lösung, welche nach dem Abkühlen nicht auskrystallisieren darf, in welchem Falle noch Wasser zugesetzt werden muß, etwas mehr als die berechnete Menge also fünf Gramm Natriumnitrit hinzugesetzt, wobei gewöhnlich die Lösung eine rötliche Farbe annimmt. Gießt man dann diese in eiskalte verdünnte Schwefelsäure, so erhält man Diazobenzolsulfosäure. Die weiße Masse wurde abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen, sodann mit Wasser und wenig Alkohol in einen Kolben geschlemmt und auf dem Wasserbade auf 40° bis 60° C. erwärmt. In dieses Gemisch wurde allmählich eine Lösung von sieben Gramm Methyl β Naphtyl-

amin in Alkohol hineingegossen. Es trat sofort Reaktion ein, indem sich die weiße Diazobenzolsulfosäure tief dunkelrot färbte. Als nach zehn Minuten alles Methyl β Naphtylamin eingetragen war, wurde das Wasserbad bis zum Sieden erhitzt und der größte Teil des Alkohols verjagt. Beim Erkalten schied sich der gebildete Farbstoff als hellrote Masse aus der dunkleren Mutterlauge ab. Er löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Essigsäure bei jedem beliebigen Grade der Verdünnung, konnte jedoch nur äußerst selten krystallinisch erhalten werden. Aus gewöhnlichem Alkohol habe ich ihn einige Male in roten Nadeln krystallisiert erhalten, wiederholte ich die Krystallisation, so schlug sie fehl, so daß ich nie ein analysenreines Produkt erhalten konnte. Gewöhnlich erstarrt nach dem Erkalten alles zu einer gummiartigen Masse, welche nur äußerst schwierig abgesaugt werden kann, oder es bleibt alles in der Lösung. Unter solchen Verhältnissen blieb mir nichts anderes übrig, als das aus gewöhnlichem Alkohol gut krystallisierende Kaliumsalz zu analysieren. Es entsteht, wenn man die erforderliche Menge möglichst concentrierter Kalilauge langsam in die Lösung der Sulfosäure des Farbstoffes im absoluten Alkohol einträgt. Erwärmt man bei der Darstellung die alkoholische Lösung ein wenig, so scheidet sich das erhaltene Produkt nach dem Erkalten in großen roten Nadeln aus, welche prächtig grünen Oberflächenschimmer zeigen. Sie lösen sich leicht im Wasser mit intensiv roter Farbe. Nach

der Kalium- und Schwefelbestimmung ist die Constitution folgende:




Benzolazomethyl- β Naphtylaminsulfosaures Kalium.

a) Kaliumbestimmung:

0,2614 gr Substanz ergab 0,0593 gr $K_2SO_4$
oder 0,002658 gr K

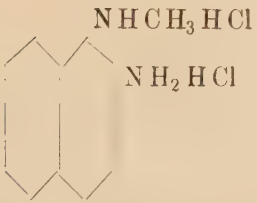
| Gefunden: | Berechnet für $C_{17}H_{14}N_3SO_3K$: |
|---|---|
| K = 10,17% | K 9,96% |

b) Schwefelbestimmung:

0,1793 gr Substanz ergab 0,1076 gr $BaSO_4$
oder 0,014617 gr S

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| S 8,18% | S 8,15%. |

# Salzsaures Methyl β Naphtylendiamin.




Benzolazomethyl β Naphtylaminsulfosäure wurde in Essigsäure und Alkohol gelöst und in diese Lösung allmählich festes Zinnchlorür eingetragen. Um die Reaktion so vollständig als möglich durchzuführen, wurde das Gemisch später mehr und mehr erwärmt, bis schließlich auch der gebildete Essigäther weggetrieben war. Nach dem Erkalten wurde das Produkt, welches eine blaßrote Färbung hatte, mit Natronlauge neutralisiert, die freigewordene Base mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung mit Aetzkali getrocknet. In die getrocknete Lösung wurde anfangs getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Die Reaktion war so heftig, daß wegen Verstopfung des Gaseinleitungsrohres später alkoholische Salzsäure vorgezogen wurde, welche vorteilhaft mit den gleichen Volumen absoluten Alkohols zu verdünnen ist. Nimmt man nämlich vollkommen gesättigte Salzsäure, so fällt statt eines weißen

ein tiefroter Niederschlag aus, welcher — wahrscheinlich ein Gemisch des salzsauren Salzes, der freien Base und sonstiger in Folge der großen Oxydationsfähigkeit leicht entstehenden Verunreinigungen — sehr schwer durch Umkrystallisieren zu reinigen ist. Setzt man hingegen die so verdünnte Salzsäure vorsichtig tropfenweise hinzu, so bekommt man ein rosarot gefärbtes Produkt, welches auf einen porösen Thonteller gestrichen sich wesentlich entfärbte. Das so erhaltene salzsaure Salz wurde aus einer sehr geringen Menge Alkohol umkrystallisiert. Das Umkrystallisieren gelingt am besten, wenn man zehn Gramm getrocknetes salzsaures Methyl β Naphtylendiamin mit sieben Gramm absoluten Alkohols übergießt, in welchem es fast unlöslich ist und nun, indem man gleichzeitig den Alkohol bis fast zum Sieden erhitzt, tropfenweise Wasser hinzusetzt, bis eben der letzte Tropfen eine Lösung erzielt hat. Beim Abkühlen scheiden sich weiße Blättchen des tetragonalen System's aus mit großausgeprägter Basis und kleinen Prismenflächen. Aus wenig Wasser kann das salzsaure Salz auch krystallisiert werden. Es scheidet sich aus demselben in weißen Nadeln ab. Die Löslichkeit in Wasser und im verdünnten Alkohol ist sehr groß. Schmelzpunkt 175° C.

Stickstoffbestimmung:

0,207 gr Substanz ergab 15,5 ccm Stickstoff.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{11} H_{14} Cl_2 N_2$: |
|---|---|
| N 8,55% | N 8,71% |

Chlorbestimmung:

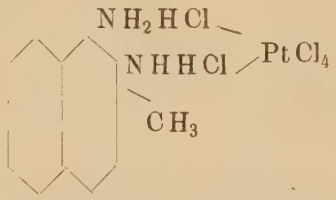
0,1623 gr Substanz ergab 0,1872 gr Ag Cl

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| Cl 28,54% | Cl 28,64%. |

## Doppelsalze.

Platinsalz: Etwa ein Decigramm des salzsauren Salzes des Diamin's wurden im warmen Wasser unter Zusatz von ein wenig Alkohol gelöst und diese Lösung in eine etwas größere Menge wässeriger Lösung von salzsauren Platinchlorid, als erforderlich ist, eingegossen. Nach kurzer Zeit schied sich das Platindoppelsalz in spießigen, verästeten Formen ab, färbte sich aber bald gelber, bis grünlich gelb, ein Zeichen des schnellen Verfalles im nassen Zustande. Ein zweiter Versuch, in heißer Lösung zu operieren, mißlang gänzlich, denn das Produkt färbte sich schon nach einigen Secunden schwarz. Als man umgekehrt Platinchlorid in die Lösung des salzsauren Diamin's eintragen wollte, fand auch schnellere Zersetzung statt, als nach der ersten Methode. Nach derselben wurde ein neues Produkt dargestellt und schon kurze Zeit nach der Entstehung die schwach gelbgefärbten Krystalle abfiltriert, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und sorgfältig unter dem Exsikkator getrocknet. In trockenem Zustande blieben diese acht Tage lang unverändert und konnten noch mit gutem Erfolge analysiert werden.

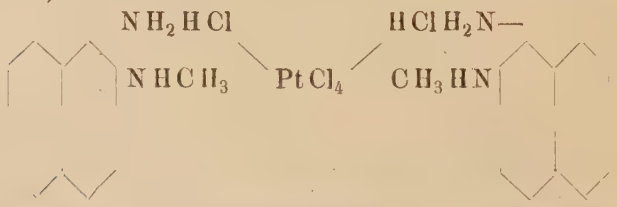
Da die Chlor- und Stickstoffbestimmung des salzsauren Methyl β Naphtylendiamin's letzteres als eine Verbindung von einem Moleküle Diamin mit zwei Molekülen Salzsäure erwiesen hatten, so hätte man auch erwarten können, daß das Platindoppelsalz eine Verbindung von einem Moleküle Diamin mit einem Moleküle $PtCl_4$ sei und demnach folgende Constitution hätte:




Zwei ausgeführte Platinbestimmungen ergaben jedoch mehrere Procent Platin zu wenig.

0,142 gr Substanz ergab 0,0366 gr Pt
oder 25,77 % Pt

Daher muß man annehmen, daß das Platindoppelsalz eine Verbindung von einem Moleküle salzsauren Platinchlorids mit zwei Molekülen Diamin ist und also folgende Constitution hat:




Es würde diese Formel einen Gehalt von 25,8% Platin ergeben.

Die Darstellung des Golddoppelsalzes gelang auf keine Art und Weise. Günstige Resultate erzielt man mit einer Sublimatlösung. Man bekommt eine weiße krystallinische Verbindung, welche sich auch beim Kochen der Lösung sehr beständig zeigt. Sie löst sich beim Erwärmen auf und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus.

Mit Silberlösung wurden auch zwei Versuche gemacht und zwar gelegentlich der Chlorbestimmung. Ich hoffte, die Salzsäure gleich beim Eintropfen der Silberlösung in die Lösung des salzsauren Diamin's an das Silber binden zu können. Der hierdurch entstandene Niederschlag war anfangs weiß, färbte sich doch sofort schwarz, so daß bei der Analyse kein günstiges Resultat zu erwarten war. Ich erhitzte deshalb die Substanz zuvor mit Kalk. Zweitens machte ich den Versuch mit alkalischer Silberlösung und bemerkte dabei, daß die Reduktionsfähigkeit eine noch größere als in saurer Lösung ist. Beim Erhitzen schied sich ein schöner Silberspiegel ab.

# Methyl β Naphtylendiamin.

Um die reine freie Base des Methyl β Naphtylendiamin zu erhalten, wurde chemisch reines salzsaures Salz in Wasser gelöst und die vollständige farblose Lösung mit reiner Kalilauge neutralisiert und mit Aether ausgeschüttelt. Schon wenige Sekunden nach dem Neutralisieren fand eine mehr und mehr zunehmende Grünfärbung statt, und der ätherische Auszug war nach zwölfstündigem Trocknen mit Aetzkali tief schwarz gefärbt. Nach Abdestillieren des Aethers erhielt man ein schwarzes Oel. Um dieses zum Krystallisieren zu bringen, wurden verschiedene Versuche gemacht.

Ein Teil wurde längere Zeit unter den Exsikkator gestellt, ohne daß die Masse durch die Luftverdünnung fest geworden wäre. Ein anderer Teil wurde in Benzol gelöst und das Benzol über Paraffin im Exsikkator zum Verdunsten gebracht; auch hierbei zeigte sich keine Veränderung der flüssigen Masse.

Ebenso schieden sich aus einer langsam zum Verdunsten gebrachten ätherischen Lösung auch keine Krystalle ab. Ein fernerer Versuch, das Diamin in einer Kältemischung zum Erstarren zu bringen, war auch erfolglos. Es war somit unmöglich, das Diamin zu reinigen und seine Zusammensetzung durch die Analyse zu beweisen.

## Verschiedene Reduktionsmethoden.

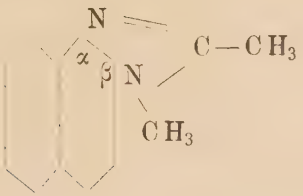
Die Ausbeute an chemisch reinen salzsauren Methyl β Naphtylendiamin mittelst Zinnchlorür in essigsaurer Lösung unter Zusatz einer der angewandten Essigsäure gleichen Menge Alkohol war eine geringe. Es wurde ein anderes Mal in einer Lösung von Eisessig ohne Alkohol operiert. Der Prozeß verlief zu schnell, so daß das Produkt durch Verharzung sehr dunkel gefärbt war und sich schlecht reinigen ließ. Besser ging es mit Zinnchlorür, Essigsäure und wenig Alkohol. Es darf der Prozeß nur bis zum beginnenden Sieden der Lösung geführt werden, denn bei längerem Sieden, welches bei Anwesenheit von viel Alkohol, um den gebildeten Essigester zu verjagen, nothwendig ist, färbt sich das Produkt wieder dunkler und Zusatz von Salzsäure hatte nur selten eine gute Wirkung. Die Ausbeute war hierbei doch noch immer eine geringe, was vielleicht an der Schwierigkeit des Ausschütteln's der schwerlöslichen Zinnsalze mit Aether liegen mag und deshalb wurde später das Zinnchlorür durch Zinkstaub ersetzt. Die Sulfosäure des Farbstoffes wurde in Eisessig, welcher mit etwas Essigsäure und Alkohol verdünnt war, gelöst und vorsichtig bei anfangs geringer Wärmezufuhr, welche bis zum

Sieden des Alkohols gesteigert wird, nach und nach so viel Zinkstaub hinzugesetzt, daß die Lösung unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoff farblos wurde. Danach wurde das Reaktionsgemisch nicht weiter erwärmt, wodurch die Entwickelung des Wasserstoffes allmählich aufhörte. Noch ehe dieselbe beendet war, wurde die äußerst wenig gelbgefärbte Lösung von dem unangegriffenen Zinkstaub abgegossen, mit kaltem Wasser verdünnt, mit soviel Natronlauge versetzt, bis alles Zinkhydroxyd gelöst war und sogleich mit Aether ausgeschüttelt. Von der schnellen Ausführung der letzten Operationen hängt sehr viel ab. Charakteristisch für die ungeheuer leichte Oxydierbarkeit des freien Diamin's ist hierbei der Farbenwechsel. Die hellgelbe Lösung färbt sich in kurzer Zeit blau, grün, schwarz. Die Ausbeute bei dieser Methode ist, wenn auch keine gute, so doch eine viel bessere als die, welche man mit Zinnchlorür bekommt. Man wende nicht mehr als zwanzig Gramm Sulfosäure an.

# Condensationen.

In dem letzten Teile der Einleitung ist bereits von einem von Ladenburg beobachteten Condensationsvorgange zwischen Tolylendiamin und Ameisensäure geredet worden. Ich versuchte analog das Methyl β Naphtylendiamin mit Essigsäure zu condensieren und erhielt eine Verbindung, welche der von Ladenburg dargestellten bezüglich der Constitution analog war.

## β N Methylaethenylnaphtylendiamin.




Zwanzig Gramm Benzolazomethyl β Naphtalinsulfosäure wurden reduciert, das erhaltene Diamin nach Neutralisation der Lösung mit Aether ausgeschüttelt, derselbe getrocknet und

abdestilliert. Darauf wurde sogleich das Diamin mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrit übergossen. Augenblicklich trat eine so starke Reaktion ein, daß sich das Gemisch dermaßen erwärmte, daß schon die gebildete Essigsäure entwich. Der Kolben wurde schnell mit einem Rückflußkühler versehen, und der Inhalt zehn Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten resultierte ein etwas zähflüssiges Oel, welches auch nach längerem Stehen nicht fest wurde. Da der Ueberschuß an Säure die Krystallisation vielleicht verhindern konnte, so wurde das Produkt in Wasser gegossen, mit kohlensaurem Natron neutralisiert, wobei sich dunkle Oeltropfen abschieden, welche mit Aether aufgenommen wurden. Nach Verdunsten des getrockneten Aethers blieb ein dunkles Oel zurück, welches sich bei 200° C. in geringer Luftverdünnung als fast farbloses Oel destillieren ließ. Dasselbe zeigte sich so zähflüssig, daß ich glaubte, es müßte schon nach wenigen Stunden erstarren. Aber auch nach mehrtägigem Stehen unter dem Exsikkator über festen Aetzkali erstarrte es noch nicht, war aber schon etwas dunkler gefärbt.

Nach Mißlingen dieser Versuche beabsichtigte ich das salzsaure Salz der Verbindung darzustellen, was bei einer eventuellen Anhydritbildung vielleicht möglich gewesen wäre. Durch Einwirkung von gewöhnlicher Salzsäure oder alkoholischer auf das zähflüssige Oel, gelang es nicht, einen festen Körper zu bekommen; es gelang aber, als man das Oel im

absoluten Aether wieder aufnahm, mehrere Tage trocknete und nun vorsichtig alkoholische Salzsäure tropfenweise zusetzte. Es schied sich nach vier bis fünf Tagen ein kleiner Teil schneeweißer Nadeln ab, welche abfiltriert wurden. Diese Nadeln lösten sich sehr leicht im Wasser und im Alkohol. Es war daher äußerst schwierig, sie umzukristallisieren. Selbst beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether blieb fast alles in Lösung. Ich verzichtete daher darauf, die Kristalle zu reinigen und suchte nun wieder die freie Base fest zu bekommen. Deshalb löste ich das Salz im Wasser, neutralisierte und schüttelte die Base mit absolutem Aether aus. Die ätherische Lösung wurde mehrere Tage getrocknet. Darauf wurde der Aether auf ein geringes Volumen abdestilliert und unter den Exsikkator gestellt. Als nach drei Tagen der Aether fast ganz verdunstet war, kamen schneeweiße Nadeln zum Vorschein. Läßt man den Aether äußerst langsam verdunsten, oder legt man, um Zeit zu sparen, einige Kryställchen in die ätherische Lösung, so wachsen dieselben in kurzer Zeit ungeheuer. Ich bekam auf diese Weise sehr wenig gefärbte 1 cm lange und 4 qmm dicke Prismen, welche sich büschelförmig geordnet hatten. Bei Anwesenheit einer geringen Spur von Wasser erhält man jedoch statt der Prismen nur ein Oel. In Aether sind die Kristalle leicht löslich, ebenso im Benzol; aus diesen Lösungsmitteln können sie umkristallisiert werden.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

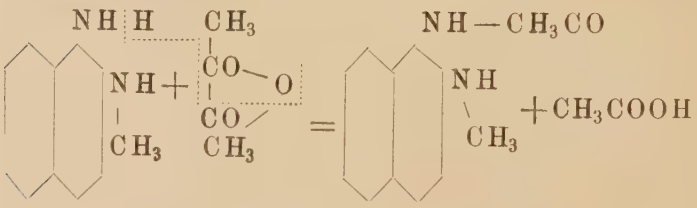
0,2318 gr Substanz ergab 0,6744 gr $CO_2$
0,1342 gr $H_2O$
oder 0,1839 gr C
0,0149 gr H

| Gefunden: | Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2$: |
|---|---|
| C 79,58 % | C 79,34 % |
| H 6,12 % | H 6,42 % |

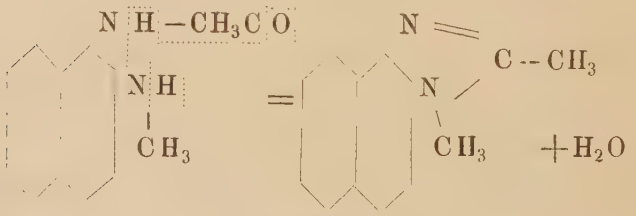
Es hat sich also hier genau wie beim Ladenburg'schen Versuche, ein Molekül Essigsäure mit einem Moleküle Diamin unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser vereinigt, nur daß an die Stelle eines Wasserstoffatomes des nicht substituierten Diamin's bei dem methylierten die Methylgruppe getreten ist.

Den Vorgang macht folgende Gleichung klar:

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrit, tritt zuvor ein Molekül Essigsäure aus:




Darauf bildete sich eine Anhydrobase:



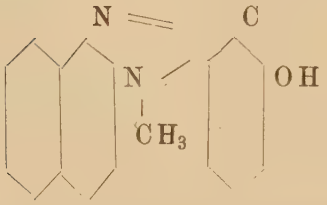
# Condensationen mit Aldehyden.

Zwischen Diaminen und Aldehyden finden ähnliche Condensationsvorgänge statt. Hierbei unterscheiden sich die substituierten aber wesentlich von den nicht substituierten Diaminen; bei letzterem reagieren zwei Aldehydmoleküle auf ein Diamin Molekül, indem zwei Moleküle Wasser austreten, während, wie ich gesehen habe, bei den substituierten nur ein Molekül Aldehyd einwirkt.

Zuerst habe ich Bittermandelöl auf Methyl β Naphtylendiamin einwirken lassen. Die grüne Farbe des Diamins schlug schon nach kurzer Zeit beim Erwärmen auf dem Wasserbade in eine braune um. Das Gemisch wurde vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen, ohne daß man jedoch ein festes Produkt am andern Morgen vorfand. Der Ueberschuß an Bittermandelöl wurde mittelst Wasserdampf abdestilliert, trotzdem wurde die Masse nicht fest. Eine Destillation im Vakuum mißlang ebenfalls. Das salzsaure Salz konnte auch nicht rein erhalten werden. Die Chlorbestimmungen lieferten keine passenden Resultate. Der Farbenumschlag ist daher das einzige, woraus wir annehmen können, daß eine Reaktion stattgefunden hat.

Da dieser Condensationsversuch mißlungen war, versuchte ich mit Salicylaldehyd zu condensieren.

# β N Methyl O oxybenzenylnaphtylendiamin.




Zwei Gramm Salicylaldehyd und mehr als die erforderliche Menge Methyl β Naphtylendiamin wurden in einen Kolben gegossen. Das Gemisch erwärmte sich schon von selbst und nahm eine dunkelrote Farbe an. Ich erwärmte es einige Stunden auf dem Wasserbade und bemerkte, daß die Masse nach einiger Zeit zähflüssiger geworden war. Beim Erkalten wurden sie ganz fest. Ich setzte nun 90 procentigen Alkohol hinzu, in welchem sich ohne Erwärmen fast nichts löste, als aber der Alkohol zum Sieden erhitzt wurde, war alles in Lösung gegangen. Aus der erkalteten alkoholischen Lösung schieden sich kleine Nädelchen aus. Trotz häufigen Umkrystalisieren's gelang es mir nicht, eine weiße Verbindung, wie ich sie zu erhalten vermutete, darzustellen, sondern die Krystalle blieben schwach gelb gefärbt. Schmelzpunkt 146° C. In Aether und Benzol ist die Substanz ebenfalls leicht löslich

und scheidet sich beim Verdunsten gut in Nädelchen aus. Eine Krystallisation aus absolutem Alkohol ist nicht zu empfehlen, da der Körper in demselben auch in der Kälte leicht löslich ist. Die Löslichkeit in Wasser ist eine sehr geringe.

Stickstoffbestimmung:

0,1535 gr Substanz ergab bei 14° C und 736 Bar 13,8 ccm Stickstoff.

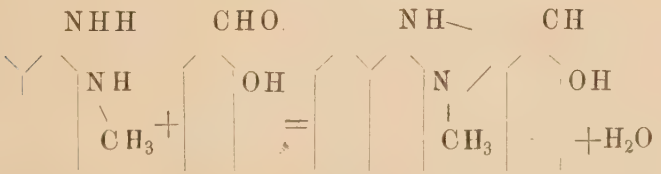
| Gefunden: | Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$: |
|---|---|
| N 10,31 % | N 10,01 % |

Elementaranalyse:

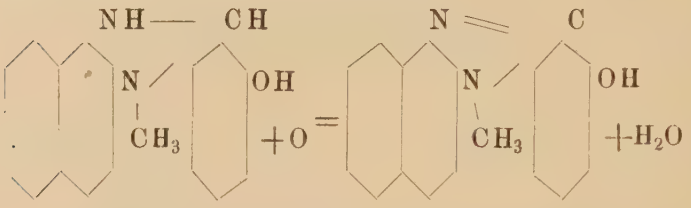
0,2061 gr Substanz ergab 0,5932 gr $CO_2$
oder 0,17796 gr C
und 0,1022 gr $H_2O$
oder 0,01135 gr H

| Gefunden: | Berechnet $C_{17}H_{14}N_2O$: |
|---|---|
| C 78,50 % | C 78,83 % |
| H 5,11 % | H 5,48 % |

Der Vorgang bei der Condensation ist folgender. Es spaltete sich zuerst ein Molekül Wasser ab.



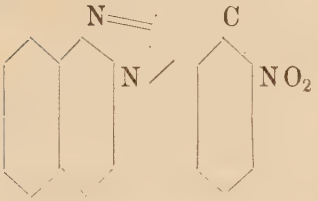
Sodann spaltet sich noch ein Molekül Wasser ab, dessen Sauerstoff wahrscheinlich die Luft liefert.




Es bildet sich also eine sogenannte Anhydrobase, was abgesehen von der Analyse dadurch bewiesen werden kann, daß sich beim Kochen des Condensationsproduktes mit Säuren kein Salicylaldehyd entwickelt. Ausbeute sehr gut.

Ein gleicher Vorgang fand auch bei den nitrierten Benzaldehyden statt.

# β N Methyl o nitrobenzenylnaphtylendiamin.




Dieser Körper wurde erhalten, indem ich Orthonitro-Benzaldehyd mit Methyl β Naphtylendiamin sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmte. Die Vorzeigen waren schon nicht so günstig, wie beim Salicylaldehyd. Von selbst erwärmte sich das Gemenge nicht, ein Farbenumschlag war erst nach mehrstündigem Erwärmen zu bemerken, daß aber dennoch eine Vereinigung beider Körper stattgefunden hatte, zeigte sich an den entstandenen Wassertröpfchen, welche auf der breiartigen Masse herumschwammen und in dem Halse des Kolbens hingen. Nach dem Erkalten bemerkte man, daß ein Teil fester war, als die übrige Masse. Methylalkohol schien den etwas festeren Teil nicht zu lösen. Ich unternahm daher einen Waschversuch, indem ich das Gemenge mit Methylalkohol

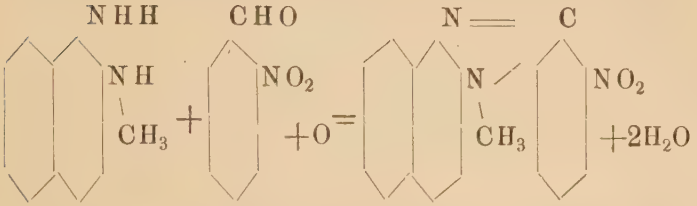
erwärmte. Der abfiltrierte feste Teil wurde in feuchtem Zustande auf einen porösen Thonteller gestrichen, in welchen sich die schwarzgefärbte Lösung hineinzog, während eine rotgelbe etwas krystallinisch erscheinende Masse zurückblieb. Dieselbe löste sich im Aether, jedoch viel schwerer als die Salicylaldehyd-Condensation. Die Löslichkeit in Benzol war auch eine viel geringere, dagegen war die Löslichkeit im Alkohol, im absoluten, wie im verdünnten, sehr groß. Das zweckmäßigste war in diesem Falle eine Mischung von Alkohol und Benzol zum Umkrystallisieren zu verwenden und zwar eignet sich am besten eine solche von zwei Teilen Alkohol und einem Teile Benzol. Aus einer solchen Lösung scheidet sich der Körper als eine filzartige Masse aus, welche aus kleinen mattglänzenden Nädelchen besteht. Die Nädelchen schmelzen bei 227° C.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2146 gr Substanz lieferte 0,5632 gr $CO_2$
oder 0,1536 gr C
und 0,0886 gr $H_2O$
oder 0,00984 gr H

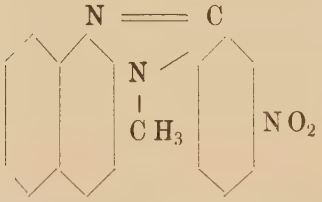
| Gefunden: | Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3O_2$ |
|---|---|
| 71,6 % C | 71,25 % C |
| 4,58 % H | 4,29 % H |

Es hatte sich auch hier wieder eine Anhydrobase gebildet.




Die Ausbeute war eine sehr geringe, ich versuchte daher mit Paranitrobenzaldehyd zu condensieren.

# β N Methyl p nitrobenzenylnaphtylendiamin.




Methyl β Naphtylendiamin und Paranitrobenzaldehyd wurden acht Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Stunden hatte sich ein poröser Kuchen gebildet, welcher sich leicht in Aether und Alkohol löste, jedoch etwas schwieriger als das Condensationsprodukt aus Salicylaldehyd und leichter als die Condensation der Orthoverbindung. Das Umkrystallisieren gelang am besten aus heißem Benzol. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Benzollösung schön glänzende und ziemlich große goldgelb gefärbte Nadeln aus. In der Mutterlauge blieb nur ein Drittel gelöst und konnte nach Abdestillieren des Benzol's auf ein kleines Volumen mit leichter Mühe fast ebenso rein als das erste Produkt erhalten werden. Die Ausbeute war eine sehr gute. Die Krystalle dieses Körpers unterschieden sich in Bezug auf den Schmelzpunkt wenig von denen der Orthoverbindung, welche nur vier Grad niedriger

schmelzen. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich kein Geruch nach Paranitrobenzaldehyd, sondern es bildet sich ein in schönen gelben Blättchen krystallisierendes schwefelsaures Salz. Schmelzpunkt 241° C.

Elementaranalyse:

0,2538 gr Substanz ergaben 0,6616 gr $CO_2$
und 0,1068 gr $H_2O$
oder 0,1804 gr C
0,01186 gr H

| Gefunden: | Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3O_2$: |
|---|---|
| C 71,08 % | C 71,25 % |
| H 4,66 % | H 4,29 % |

Der chemische Vorgang ist derselbe wie bei der Orthoverbindung.

# Rückblick.

Am Schlusse glaube ich als gefundene Resultate zusammenstellen zu können:

a) Das Methyl β Naphtylamin verhält sich wie jedes andere secundäre Amin, indem es eine Acetyl-, Benzoyl-, Thioharnstoffverbindung liefert;

b) indem es mit salpetriger Säure ein Nitrosamin, eine Nitrosoverbindung und dergl. Körper bildet;

c) durch Paarung mit Diazobenzolchlorid, sowie mit Diazobenzolsulfosäure, mit Diazonaphtalinchlorid u. s. w. entstehen rote Azofarbstoffe;

d) durch Reduktion mittelst Zinkstaub in saurer Lösung entsteht aus den Farbstoffen das monosubstituierte Orthodiamin;

e) dieses hat die Fähigkeit sich erstens mit Säuren unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zu Anhydrobasen zu vereinigen, indem ein Molekül Diamin auf ein Molekül Säureanhydrid einwirkt; genau so verhalten sich die nicht substituierten Diamine. Zweitens entstehen durch Einwirkung von einem Molekül Aldehyd auf ein Molekül Diamin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser ebenfalls Anhydrobasen, während bei den nicht substituierten Diaminen nur ein Molekül Diamin auf auf zwei Moleküle Aldehyd einwirkt.

Es können die Anhydrobasen der β monosubstituierten Diamine als [1]) Imidazole aufgefaßt werden, wie dies die Constitution leicht verständlich macht.

Imidazol β N Methyl o benzenylnaphtylenamidin.

Bevor jedoch diese Anhydroverbindungen entstehen, werden sich, wie man annehmen muß, durch Austritt von einem Molekül Wasser erst Zwischenprodukte bilden. Leider war es mir nicht möglich in Folge der Unreinheit des Methyl β Naphtylendiamins dergleichen Körper zu isolieren, aber die intensive dunkle Rotfärbung, welche nach kurzer Vereinigung der Componenten stets entstand, läßt sicher darauf schließen. Genauere Untersuchungen dieser Zwischenprodukte ließen andere manosubstituierte Diamine zu. So gelang [2]) Sieler durch Condensation von o Amidoditolylamin mit Aldehyd zuerst ein Dihydroderivat eines Imidazoles darzustellen, welches erst durch Kochen mit Quecksilberoxyd in die Anhydrobasen überging, was zu erlangen auch durch häufiges Umkrystallisieren möglich war. Die Zwischenprodukte sind sehr intensiv gefärbt, während die Anhydrobasen sehr hell gefärbt sogar bisweilen weiß sind. Leider konnte ich dies am β N Methyl o benzenyl-

1) B. XXV 2826.
2) B. XXIII 3800.

naphtylenamidin nicht beweisen, weil ich dasselbe nicht zu reinigen vermochte, jedoch war das β N Methyl o oxybenzenyl-naphtylenamidin nur schwach gelbgrau gefärbt. Daß das N Methyl o nitrobenzenylnaphtylenamidin gelb gefärbt ist, liegt wahrscheinlich an der Nitrogruppe. Die Anhydrobasen, welche Sieler, [1]) Schuckmann, Kübel und Woldenberg mit Bittermandelöl bekommen haben, waren weiß gefärbt, während die Produkte, in welchen eine Nitrogruppe war, auch gelb gefärbt waren. Daß die Zwischenprodukte, trotz ihres leichten Verfalls beim Kochen mit Säuren in ihre Componenten keine Benzylidenverbindungen zu sein brauchen, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit Dihydroimidozolderivate sind, ist von [2]) O. Fischer durch Untersuchung am o Amidophenylnaphtylamin bewiesen worden. Beim Kochen der Anhydrobasen mit Säuren zeigen sich diese sehr beständig und bilden schöne charakteristische Salze, wie ich mit leichter Mühe dies am β N Methyl p nitrobenzenylnaphtylenamidin zeigen konnte.

Eine genauere Untersuchung der Dihydroimidazolderivate des Methyl β Naphtylendiamin, wird wohl erst dann möglich sein, wenn es gelingt das freie Diamin selbst chemisch rein zu bekommen.

---

[1]) B. XXV 2829—34.

## Berichtigungen.

Seite 49: monosubstituierten statt β monosubstituierten.
Seite 49 u. 50: Diamine stets für amidine.
Seite 50: Dihydroimidazolderivate.